

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-236107

(43) 公開日 平成8年(1996)9月13日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 4/24

C 2 2 C 14/00

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 4/24

C 2 2 C 14/00

技術表示箇所

J

A

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平7-64696

(22) 出願日

平成7年(1995)2月27日

(71) 出願人 592214302

株式会社イムラ材料開発研究所

愛知県刈谷市八軒町5丁目50番地

(72) 発明者 高橋 国男

愛知県刈谷市八軒町5丁目50番地 株式会  
社イムラ材料開発研究所内

(72) 発明者 塚原 誠

愛知県刈谷市八軒町5丁目50番地 株式会  
社イムラ材料開発研究所内

(72) 発明者 三島 貴弘

愛知県刈谷市八軒町5丁目50番地 株式会  
社イムラ材料開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰

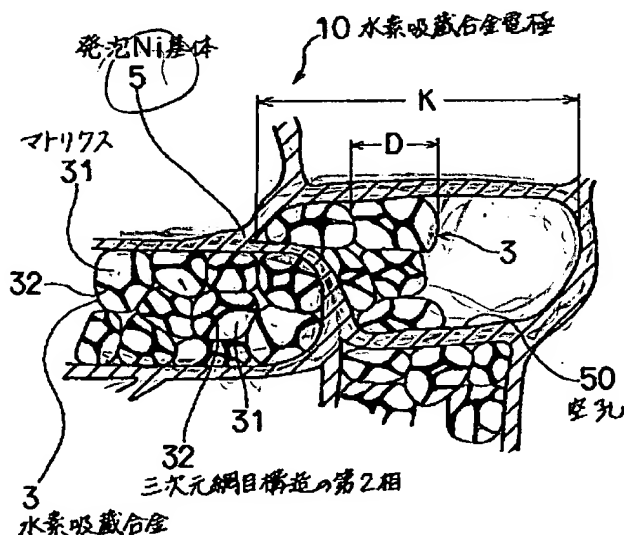
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金電極及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 優れた高率放電特性を有する、水素吸蔵合金電極及びその製造方法を提供すること。

【構成】 水素吸蔵機能を有するマトリクス31中に、Ti及びNi、又はNiを主成分とする三次元網目構造の第2相32を析出してなる水素吸蔵合金3と、導電性を有する多孔性の発泡Ni基体5とからなる。発泡Ni基体5の空孔50中に水素吸蔵合金3が充填されている。マトリクス31は、(β-Ti, V)系の固溶体型の合金であることが好ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素吸蔵機能を有するマトリクス中に、Ti及びNi、又はNiを主成分とする三次元網目構造の第2相を析出してなる水素吸蔵合金と、多孔性の発泡Ni基体とからなると共に、該発泡Ni基体の空孔中に上記水素吸蔵合金が充填されていることを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項2】 請求項1において、上記マトリクスは、 $(\beta\text{-Ti}, \text{V})$ 系の固溶体型の合金であることを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項3】 請求項1において、上記マトリクスは、 $\text{AB}_2$ 型又は $\text{AB}_5$ 型の合金であることを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項において、上記三次元網目構造を形成している第2相と上記発泡Ni基体のNiとは、その接触部において互いに焼結していることを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項5】 水素吸蔵機能を有するマトリクス中に、Ti及びNi、又はNiを主成分とする三次元網目構造の第2相を析出してなる水素吸蔵合金と、導電性を有する多孔性の発泡Ni基体とを準備して、該発泡Ni基体の空孔内に上記水素吸蔵合金を充填し、その後圧縮成形することを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項6】 請求項5において、上記水素吸蔵合金の粒度は、最大粒径が上記発泡Ni基体圧縮成形前における空孔径の長径の1/3以下であることを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項7】 請求項5又は6において、上記圧縮成形後、圧縮成形体を非酸化雰囲気中において、 $400\sim 1000^\circ\text{C}$ に加熱し、上記三次元網目構造を形成している第2相と上記発泡Ni基体のNiとを、その接触部において互いに焼結することを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項8】 請求項7において、上記加熱は、上記圧縮成形体を $1\sim 1000\text{kg}/\text{cm}^2$ の加圧力で加圧しながら行うことを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルカリ二次電池等の水素吸蔵合金電極及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】水素吸蔵合金としては、 $\text{LaNi}_5$ 、 $\text{MmNi}_5$ （Mmはミッシュメタルを表す）等の $\text{AB}_5$ 系、 $\text{ZrMn}_2$ 等の $\text{AB}_2$ 系、 $\text{TiVNi}$ 等の固溶体系の合金が広く知られている。これらの合金を用いた水素吸蔵合金電極の製造方法の一つとしてペースト法がある。

【0003】このペースト法は、繊維状、あるいはパンチングメタル状等の多孔性支持体に対して、合金粉末と結着材とを混合してペースト状にしたものを充填、或い

は塗着する方法である。このペースト法は安価な方法であるため、一般的にも広く利用されており、従来の水素吸蔵合金電極はこの方法により製造される場合が多い。

## 【0004】

【解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の水素吸蔵合金電極においては、次の問題がある。即ち、従来の水素吸蔵合金電極は、使用する水素吸蔵合金自体の水素吸蔵量が低いため、電池容量が小さい。また、充放電サイクルを繰り返すことにより、水素吸蔵合金が微粉化し、上記多孔性支持体から脱落する場合がある。そのため、高率放電特性の低下、充放電サイクルの繰り返しによる放電容量の早期低下等を招く。

【0005】上記水素吸蔵合金の不具合の対策として、マトリクス中に、Ti及びNi、又はNiを主成分とする三次元網目構造の第2相を有し、マトリクスはTiVNi固溶体系、 $\text{AB}_5$ 系、又は $\text{AB}_2$ 系である合金が開発されている。この水素吸蔵合金は微粉化しても、耐食性に優れ、導電性及び触媒効果が高い。

【0006】しかし、上記三次元網目構造の第2相を有する水素吸蔵合金を用いても、ペースト法によって水素吸蔵合金電極を製造した場合には、有機物からなる結着剤が合金表面を覆ってしまう。そのため、合金相の導電性、集電効果及び触媒効果が阻害されてしまう。それ故、十分な高率放電特性を有する水素吸蔵合金電極を得ることができない。

【0007】本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、触媒効果、集電効果が高く、高率放電特性を有する、水素吸蔵合金電極及びその製造方法を提供しようとするものである。

## 【0008】

【課題の解決手段】本発明は、水素吸蔵機能を有するマトリクス中に、Ti（チタン）及びNi（ニッケル）、又はNiを主成分とする三次元網目構造の第2相を析出してなる水素吸蔵合金と、多孔性の発泡Ni基体とからなると共に、該発泡Ni基体の空孔中に上記水素吸蔵合金が充填されていることを特徴とする水素吸蔵合金電極にある。

【0009】本発明において最も注目すべきことは、上記水素吸蔵合金は上記三次元網目構造の第2相を有すると共に、上記発泡Ni基体の空孔中に充填されていることである。また、上記マトリクスは、 $(\beta\text{-Ti}, \text{V})$ 系の固溶体型の合金であることが好ましい。これにより、高容量およびさらに優れた高率放電特性を有する水素吸蔵合金電極を得ることができる。尚、上記 $(\beta\text{-Ti}, \text{V})$ 系の固溶体型合金とは、体心立方格子のTiとVとの固溶体をいう。

【0010】また、上記マトリクスは、 $\text{AB}_2$ 型又は $\text{AB}_5$ 型の合金とすることもできる。ここに、 $\text{AB}_2$ 型合金とは、 $\text{ZrMn}_2$ 、 $\text{ZrV}_2$ 、 $\text{ZrFe}_2$ 、 $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ni}_{0.3}\text{V}_{0.7}\text{Al}_{0.2}$ のように、ラーベス相

合金をいう。また、 $AB_5$ 型合金とは、 $LaNi_5$ 、 $MmNi_5$ のように $CaCu_5$ 型の結晶構造を持つ合金をいう。

【0011】また、上記三次元網目構造を形成している第2相と上記発泡Ni基体のNiとは、その接触部において互いに焼結していることが好ましい。これにより、上記水素吸蔵合金と発泡Ni基体との結合がさらに強固となり、水素吸蔵合金の脱落を確実に防止することができる。その結果水素吸蔵合金電極の長寿命化を図ることができる。

【0012】次に、上記水素吸蔵合金の製造方法としては、次のものがある。即ち、水素吸蔵機能を有するマトリクス中に、Ti及びNi、又はNiを主成分とする三次元網目構造の第2相を析出してなる水素吸蔵合金と、多孔性の発泡Ni基体とを準備して、該発泡Ni基体の空孔内に上記水素吸蔵合金を充填し、その後圧縮成形することを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造方法がある。

【0013】上記製造方法において最も注目すべきことは、上記発泡Ni基体の空孔内に上記水素吸蔵合金を充填し、その後圧縮成形することである。

【0014】また、上記水素吸蔵合金の粒度は、最大粒径が上記発泡Ni基体圧縮成形前における空孔径の長径の $1/3$ 以下であることが好ましい。これにより、上記発泡Ni基体の空孔内への充填を簡単に行うことができる。

【0015】また、上記圧縮成形後、この圧縮成形体を非酸化雰囲気中において、 $400\sim 1000^\circ\text{C}$ に加熱し、上記三次元網目構造を形成している第2相と上記発泡Ni基体のNiとを、その接触部において互いに焼結することが好ましい。これにより、上記水素吸蔵合金と発泡Ni基体とが互いに焼結した水素吸蔵合金電極を容易に得ることができる。

【0016】上記非酸化雰囲気中としては、例えば真空中、還元雰囲気中、不活性雰囲気中等がある。また、上記加熱の温度が $400^\circ\text{C}$ 未満の場合には、焼結されないという問題がある。一方 $1000^\circ\text{C}$ を越える場合には、TiNiおよびNiを主成分とする三次元網目構造が消滅するという問題がある。また、加熱時間としては、10分～24時間の範囲であることが好ましい。10分未満であれば十分な焼結が得られない場合があり、一方24時間あれば目的とする焼結は達成できるからである。

【0017】また、上記加熱は、圧縮成形体を $1\sim 1000\text{kg}/\text{cm}^2$ の加圧力で加圧しながら行うことが好ましい。これにより、上記焼結をより確実に行うことができる。上記加圧力が $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 未満の場合には、電極が変形するという問題がある。一方 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ を越える場合には、高密度になり、良い電極特性が得られないという問題がある。

【0018】

【作用および効果】本発明の水素吸蔵合金電極においては、上記水素吸蔵合金が発泡Ni基体中に充填されている。そして、有機物からなる結着剤を使用していない。そのため、充填された水素吸蔵合金の導電性及び触媒効果は、阻害されることがない。また、発泡Ni基体も、上記結着剤に覆われていないため、集電効果が阻害されることがない。それ故、十分な高率放電特性を得ることができる。

【0019】また、上記水素吸蔵合金は、マトリクス中に、Ti及びNi、又はNiを主成分とする三次元網目構造の第2相を析出してなる。そのため、従来に比べて耐食性に優れ、触媒効果も高い。また、水素吸蔵合金は上記発泡Ni基体の空孔内に充填され、固定されているため、水素吸蔵合金が微粉化しても脱落がなく、従来のように導電性等が低下することがない。それ故、十分な高率放電特性を有する水素吸蔵合金電極を得ることができる。

【0020】また、上記製造方法においては、上記発泡Ni基体の空孔内に上記水素吸蔵合金を充填し、その後圧縮成形する。そのため、上記水素吸蔵合金は発泡Ni基体内に確実に固定される。また、水素吸蔵合金における上記三次元網目構造の第2相は、TiNiおよびNiを主成分とする合金の良い延性、展性特性を有するため、成形性が良い。そのため、水素吸蔵合金は、上記圧縮成形により、隣接する水素吸蔵合金粒子及び発泡Ni基体とさらに強固に結着される。

【0021】それ故、水素吸蔵合金の微粉化による脱落と導電性の低下を一層防止することができ、充放電サイクルが長く、高率放電特性を有する水素吸蔵合金電極を得ることができる。上述のごとく、本発明によれば、触媒効果、集電効果が高く、高率放電特性を有する、水素吸蔵合金電極及びその製造方法を提供することができる。

【0022】

【実施例】

実施例1

本発明の実施例にかかる水素吸蔵合金電極及びその製造方法につき、図1、図2を用いて説明する。本例の水素吸蔵合金電極10は、図1、図2に示すごとく、水素吸蔵機能を有するマトリクス31中に、Ti及びNi、又はNiを主成分とする三次元網目構造の第2相32を析出してなる水素吸蔵合金3と、多孔性の発泡Ni基体5とからなる。そして、発泡Ni基体5の空孔50中に上記水素吸蔵合金3が充填されている。

【0023】また、上記水素吸蔵合金3における上記三次元網目構造の第2相32は、図2に示すごとく、マトリクス31中に析出している。また、上記マトリクス31は、 $TiV_3Ni_{0.56}Co_{0.5}$ の組成からなる( $\beta$ -Ti, V)系の固溶体型の合金である。

【0024】また、上記水素吸蔵合金電極10の製造は

次のように行った。まず、水素吸蔵合金3の原料となる各元素を、 $TiV_3Ni_{0.56}Co_{0.5}$ の組成になるように秤量し、その混合物をアーク溶解法により合金化して、上記三次元網目構造の第2相32を有する水素吸蔵合金3を作製した。

【0025】次いで、上記水素吸蔵合金3を500℃に加熱し、水素圧を加えることによって水素を吸収させる。これにより、水素吸蔵合金3が粉砕される。更に、機械的粉砕を加えることにより、水素吸蔵合金3を330メッシュ以下の粉末とした。すなわち、上記水素吸蔵合金3の粒度は、図1に示すごとく、最大粒径Dが後述する発泡Ni基体5圧縮成形前における空孔径の長径Kの1/3以下である。

【0026】次に、空孔の径が150~200 $\mu m$ 、厚さ1.0mm、直径13mmのペレット状の発泡Ni基体5を準備した。そして、発泡Ni基体5上に、上記のようにして作製した水素吸蔵合金3の粉末0.4gを散布し、振動を与えることによって、上記空孔50内に上記粉末を充填した。その後、10トンの成形圧力により圧縮成形した。

【0027】次いで、上記発泡Ni基体5の空孔50内に充填されずその表面上に圧粉されたままの水素吸蔵合金3の粉末を、サンドペーパーにより削り落とし、ペレット状の水素吸蔵合金電極10を得た。最後に、このペレット状の水素吸蔵合金電極10をニッケルメッシュで挟み、5トンの成形圧力でプレスした後、スポット溶接により電極線を溶接し、水素・ニッケル電池用の負極用電極とした。これを試料E1とした。

【0028】次に、本例の試料E1における電極特性の評価を比較例とともにに行った。比較例の水素吸蔵合金電極としては、本例における水素吸蔵合金3の粉末を有機物からなる結着剤と、Niからなる多孔性支持体とを用いてペースト法により作製した。その他は、上記試料E1と同様にして負極電極とし、これを試料C1とした。

【0029】電極特性の評価は、H型の電解セルを用いて単セル試験を行った。即ち、上記電極に対する対極には水酸化ニッケル、参照極には水銀/酸化水銀電極を用\*

表1

	試料No	熱処理温度	熱処理時間	0.1c放電容量	1c放電容量
比較例	C1	—	—	380mA/g	140mA/g
実施例1	E1	—	—	400mA/g	230mA/g
実施例2	E21	700℃	1時間	380mA/g	200mA/g
	E22	800℃	1時間	380mA/g	210mA/g

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の水素吸蔵合金電極の断面模式図。

【図2】実施例1における、水素吸蔵合金の断面図。

【符号の説明】

10... 水素吸蔵合金電極、

\*い、電解液には6mol/lの水酸化カリウム水溶液を用いた。そして、20mAで5時間充電した後、30分休止し、その後0.1c放電の場合と、1c放電の場合の放電容量を測定した。その測定結果を表1に示す。

【0030】表1より知られるごとく、本例の試料E1は、従来のペースト法により製造した試料C1に比べ、0.1c放電、1c放電いずれの場合であっても、高い放電容量を示した。特に、試料E1は、1c放電に関して、著しい向上が見られた。

#### 10 【0031】実施例2

本例の水素吸蔵合金電極は、実施例1における上記ペレット状の水素吸蔵合金電極10に対して、さらに次の処理を施したものをを用いた。即ち、上記水素吸蔵合金電極10に対して、非酸化雰囲気としての真空中( $4 \times 10^{-5}$  torr)において、700℃もしくは800℃の温度で1時間熱処理を行い、発泡Ni基体5と水素吸蔵合金3とを焼結させた。

【0032】この後、得られた水素吸蔵合金電極を、実施例1と同様にニッケルメッシュで挟み、5トンの成形圧力でプレスした後、スポット溶接により電極線を溶接して負極電極とした。得られた電極のうち、上記熱処理を700℃で行ったものを試料E21、800℃で行ったものを試料E22とした。

【0033】電極特性の評価は、実施例1と同様に、H型の電解セルを用いて単セル試験を行った。対極、参照極、及び測定方法等についても実施例1と同様にした。その測定結果を表1に示す。表1より知られるごとく、本例における試料E21及びE22は、1c放電時の放電容量が、比較例の試料C1に比べて大幅に向上した。

【0034】また、本例における試料E21、E22は共に、実施例1における試料E1と放電容量は同等であるが、焼結による水素吸蔵合金と発泡Ni基体との結合力向上により、充放電サイクルの繰返しによる放電容量の低下が少なく、長寿命化を図ることができる。

【0035】

【表1】

※3... 水素吸蔵合金、

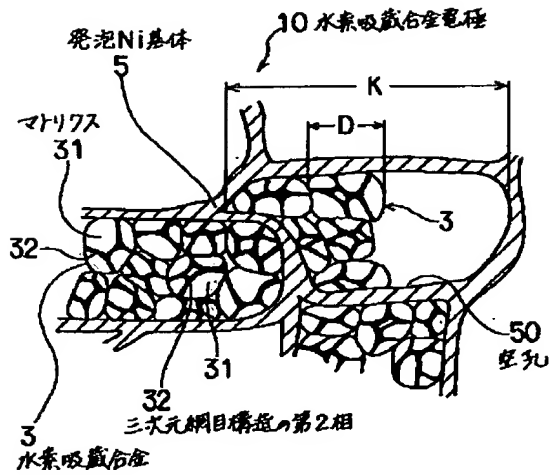
31... マトリクス、

32... 三次元網目構造の第2相、

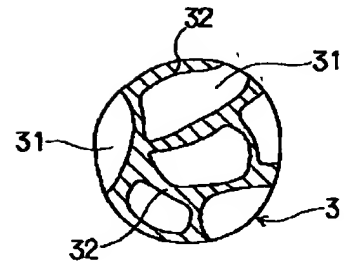
5... 発泡Ni基体、

※50 50... 空孔、

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 磯村 秋人  
愛知県刈谷市八軒町5丁目50番地 株式会  
社イムラ材料開発研究所内

## NOTICES \*

The Japanese Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to a hydrogen storing metal alloy electrode and its manufacture technique, such as an alkali rechargeable battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a hydrogen storing metal alloy, it is AB (Mm expresses a misch metal)5 of LaNi5, MmNi5, etc. A system and ZrMn2 AB2 of a grade The alloy of dissolution architecture, such as a system and TiVNi, is known widely. There is mull technique as one of the manufacture technique of the hydrogen storing metal alloy electrode using these alloys.

[0003] This mull technique is the technique of filling up with or applying what mixed the end of an alloy powder, and binding material, and was made into the shape of a paste to porous base materials,

such as the shape of fibrous or punching metal. Since this mull technique is cheap technique, it is used generally and widely and the conventional hydrogen storing metal alloy electrode is manufactured in many cases by this technique.

[0004]

[Problem(s) to be Solved] However, there is the following problem in the above-mentioned conventional hydrogen storing metal alloy electrode. That is, for the conventional hydrogen storing

metal alloy electrode, since the amount of hydrogen occlusions of the hydrogen storing metal alloy

itself ] to use is low, cell capacity is the parvus. Moreover, by repeating a charge-and-discharge cycle,

a hydrogen storing metal alloy may flour-ize and may drop out of the above-mentioned porous base

material. Therefore, a fall of a high-rate-discharge property, an early fall of the electric discharge capacity by the repeat of a charge-and-discharge cycle, etc. are caused.

[0005] As a cure of the fault of the above-mentioned hydrogen storing metal alloy, it has in a matrix the

2nd phase of the three-dimensions network structure which makes Ti and nickel, or nickel a principal

component, and a matrix is TiVNi dissolution architecture and AB5. A system or AB2 The alloy which

is a system is developed. Even if it flour-izes this hydrogen storing metal alloy, it is excellent in corrosion resistance and conductivity and its catalyst effect are high.

[0006] However, even if it used the hydrogen storing metal alloy which has the 2nd phase of the above-mentioned three-dimensions network structure, when a hydrogen storing metal alloy electrode

is manufactured by mull technique, the binder which consists of the organic substance is wearing an

alloy front face. Therefore, the conductivity, the current collection effect, and the catalyst effect of an

alloy phase will be checked. So, the hydrogen storing metal alloy electrode which has sufficient high-rate-discharge property cannot be obtained.

[0007] It is going to offer the hydrogen storing metal alloy electrode which this invention was made in

view of such a conventional trouble, and the catalyst effect and its current collection effect are high,

and has a high-rate-discharge property, and its manufacture technique.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention is in the hydrogen storing metal alloy electrode characterized by filling up with the above-mentioned hydrogen storing metal alloy during hole of this

foaming nickel base while it consists of the hydrogen storing metal alloy which comes to separate the

2nd phase and the porous foaming nickel base of the three-dimensions network structure which makes

a principal component Ti (titanium) and nickel (nickel), or nickel into the matrix which has a hydrogen

occlusion function.

[0009] What should be most observed in this invention is filling up during hole of the above-mentioned foaming nickel base while the above-mentioned hydrogen storing metal alloy has

the 2nd phase of the above-mentioned three-dimensions network structure. Moreover, as for the above-mentioned matrix, it is desirable that it is the alloy of the dissolution type of a system (beta- Ti,

V). Thereby, the hydrogen storing metal alloy electrode which has high capacity and the further excellent high-rate-discharge property can be obtained. In addition, the dissolution type alloy of the

above-mentioned (beta- Ti, V) system means the solid solution of Ti and V of a body-centered cubic

lattice.

[0010] Moreover, the above-mentioned matrix is AB2. Type or AB5 It can also consider as the alloy of

type. Here, it is AB2. A type alloy is  $ZrMn_2$ ,  $ZrV_2$ ,  $ZrFe_2$ , and  $Ti_{0.5}Zr_{0.5}Ni_{0.3}V_{0.7}Al_{0.2}$ . A

Laves-phase alloy is said like. Moreover, AB5 type alloy is LaNi5 and MmNi5. It is CaCu5 like.  
The

alloy with the crystal structure of type is said.

[0011] Moreover, as for the 2nd phase which forms the above-mentioned three-dimensions network

structure, and nickel of the above-mentioned foaming nickel base, having sintered mutually in the

contact section is desirable. Thereby, the combination with the above-mentioned hydrogen storing

metal alloy and a foaming nickel base can become still firm, can prevent defluxion of a hydrogen storing metal alloy certainly, and, as a result, can attain longevity life-ization of a hydrogen storing

metal alloy electrode.

[0012] Next, there are the following as the manufacture technique of the above-mentioned hydrogen

storing metal alloy. That is, the hydrogen storing metal alloy which comes to separate the 2nd phase

and the porous foaming nickel base of the three-dimensions network structure which makes Ti and

nickel, or nickel a principal component are prepared, it is filled up with the above-mentioned hydrogen

storing metal alloy in hole of this foaming nickel base, and the manufacture technique of the hydrogen

storing metal alloy electrode characterized by pressing after that is in the matrix which has a hydrogen

occlusion function.

[0013] What should be most observed in the above-mentioned manufacture technique is being filled

up with the above-mentioned hydrogen storing metal alloy in hole of the above-mentioned foaming

nickel base, and pressing after that.

[0014] Moreover, as for the grain size of the above-mentioned hydrogen storing metal alloy, it is desirable that a maximum droplet size is  $1/3$  or less [ of the major axis of the diameter of hole before the

above-mentioned foaming nickel base compression molding ]. Thereby, restoration into hole of the

above-mentioned foaming nickel base can be performed easily.

[0015] Moreover, it is desirable to sinter mutually the 2nd phase which heats this compression-molding field at 400-1000 degrees C in a non-oxidizing atmosphere after the above-mentioned compression molding, and forms the above-mentioned three-dimensions network

structure, and nickel of the above-mentioned foaming nickel base in the contact section. Thereby, the

hydrogen storing metal alloy electrode which the above-mentioned hydrogen storing metal alloy and



the foaming nickel base sintered can be obtained easily.

[0016] As inside of the above-mentioned non-oxidizing atmosphere, there is inert-atmosphere middle class, for example among a vacuum and reducing atmosphere. Moreover, when the temperature of the above-mentioned heating is less than 400 degrees C, there is a problem that it is not sintered. On the other hand, in exceeding 1000 degrees C, there is a problem that the three-dimensions network structure which makes TiNi and nickel a principal component is extinguished. Moreover, as a heating time, it is desirable that it is the domain of 10 minutes - 24 hours. It is because sufficient sintering may not be obtained if it is less than 10 minutes, and the target sintering can be attained if there are 24 hours on the other hand.

[0017] Moreover, the above-mentioned heating is the compression-molding field 1-1000kg/cm<sup>2</sup>. It is desirable to carry out, pressurizing with welding pressure. Thereby, the above-mentioned sintering can be more performed to an authenticity. The above-mentioned welding pressure is 2 kg/cm. In being the following, there is a problem that an electrode deforms. On the other hand, it is 3 1000kg/cm.

In exceeding, it becomes high-density and there is a problem that the good electrode characteristic is not obtained.

[0018]

[Function and Effect] In the hydrogen storing metal alloy electrode of this invention, it fills up with the above-mentioned hydrogen storing metal alloy into the foaming nickel base. And the binder which consists of the organic substance is not used. Therefore, the conductivity of a hydrogen storing metal alloy and the catalyst effect with which it filled up are not checked. Moreover, since a foaming nickel base is not covered by the above-mentioned binder, either, the current collection effect is not checked.

So, sufficient high-rate-discharge property can be acquired.

[0019] Moreover, the above-mentioned hydrogen storing metal alloy comes to separate in a matrix the

2nd phase of the three-dimensions network structure which makes Ti and nickel, or nickel a principal component. Therefore, compared with the former, it excels in corrosion resistance, and the catalyst

effect is also high. Moreover, since it is filled up and fixed in hole of the above-mentioned foaming

nickel base, even if a hydrogen storing metal alloy flour-izes a hydrogen storing metal alloy, it

does

not have defluxion, and conductivity etc. does not fall like before. So, the hydrogen storing metal alloy

electrode which has sufficient high-rate-discharge property can be obtained.

[0020] Moreover, in the above-mentioned manufacture technique, it is filled up with the above-mentioned hydrogen storing metal alloy in hole of the above-mentioned foaming nickel base,

and presses after that. Therefore, the above-mentioned hydrogen storing metal alloy is certainly fixed

in a foaming nickel base. Moreover, since the 2nd phase of the above-mentioned three-dimensions

network structure in a hydrogen storing metal alloy has the good ductility of the alloy which makes

TiNi and nickel a principal component, and a malleability property, its moldability is good.

Therefore, a

hydrogen storing metal alloy is bound to the adjoining hydrogen storing metal alloy grain and the foaming nickel base still firmly by the above-mentioned compression molding.

[0021] So, the defluxion by flour-izing of a hydrogen storing metal alloy and a conductive fall can be

prevented much more, a charge-and-discharge cycle is long and the hydrogen storing metal alloy electrode which has a high-rate-discharge property can be obtained. Like \*\*\*\*, according to this invention, the catalyst effect and the current collection effect are high, and the hydrogen storing metal

alloy electrode which has a high-rate-discharge property, and its manufacture technique can be offered.

[0022]

[Example]

It explains to the example of example 1 this invention using drawing 1 and the drawing 2 about such a

hydrogen storing metal alloy electrode and its manufacture technique. The hydrogen storing metal

alloy electrode 10 of this example consists of the hydrogen storing metal alloy 3 which comes to separate the 2nd phase 32 and the porous foaming nickel base 5 of the three-dimensions network structure which makes Ti and nickel, or nickel a principal component into the matrix 31, which has a

hydrogen occlusion function, as shown in drawing 1 and the drawing 2. And it fills up with the above-mentioned hydrogen storing metal alloy 3 during the hole 50 of the foaming nickel base 5.

[0023] Moreover, the 2nd phase 32 of the above-mentioned three-dimensions network structure in the

above-mentioned hydrogen storing metal alloy 3 is separated in a matrix 31, as shown in drawing 2.

Moreover, the above-mentioned matrix 31 is  $\text{TiV}_3\text{Ni}_{0.56}\text{Co}_{0.5}$ . It is the alloy of the dissolution type

of a system which consists of composition (beta- Ti, V).

[0024] Moreover, the manufacture of the above-mentioned hydrogen storing metal alloy

electrode 10

was performed as follows. First, it is TiV<sub>3</sub> nickel<sub>0.56</sub>Co<sub>0.5</sub> about each element used as the raw material

of a hydrogen storing metal alloy 3. Weighing capacity was carried out so that it might be formed, the

mixture was alloyed by the arc solution process, and the hydrogen storing metal alloy 3 which has the

2nd phase 32 of the above-mentioned three-dimensions network structure was produced.

[0025] Subsequently, the above-mentioned hydrogen storing metal alloy 3 is heated at 500 degrees C,

and hydrogen is made to absorb by applying hydrogen pressure. Thereby, a hydrogen storing metal

alloy 3 is ground. Furthermore, the hydrogen storing metal alloy 3 was used as the powder of 330 or

less meshes by adding mechanical trituration. That is, the grain size of the above-mentioned hydrogen

storing metal alloy 3 is 1/3 or less [ of major-axis K of the diameter of hole before foaming nickel base 5

compression molding which maximum-droplet-size D mentions later ], as shown in drawing 1 .

[0026] Next, the path of a hole prepared the foaming nickel base 5 of the shape of a pellet with 1.0mm

in 150-200 micrometers and thickness ], and a diameter of 13mm. And 0.4g of the powder of the hydrogen storing metal alloy 3 produced as mentioned above on the foaming nickel base 5 was sprinkled, and it was filled up with the above-mentioned powder in the above-mentioned hole 50 by

giving vibration. Then, it pressed with the compacting pressure of 10t.

[0027] Subsequently, it was failed with a sandpaper to shave the powder of the hydrogen storing metal

alloy [ that do not fill up in the hole 50 of the above-mentioned foaming nickel base 5, but powder

compacting is carried out on the front face ] 3, and the pellet-like hydrogen storing metal alloy

electrode 10 was obtained. After having pinched the hydrogen storing metal alloy electrode 10 of the

shape of this pellet in a nickel mesh and pressing with the compacting pressure of 5t finally, the electrode line was welded by the spot welding and it considered as the electrode for negative electrodes hydrogen and for nickel cells. This was made into the sample E1.

[0028] Next, the electrode characteristic in the sample E1 of this example was evaluated with the example of a comparison. As a hydrogen storing metal alloy electrode of the example of a comparison,

the powder of a hydrogen storing metal alloy 3 in this example was produced by mull technique using

the binder which consists of the organic substance, and the porous base material which consists of

nickel. Others considered as the negative-electrode electrode like the above-mentioned sample E1, and

made this the sample C1.

[0029] Evaluation of the electrode characteristic performed the single cell examination using the H type

electrolysis cell. That is, the six mols [1.] potassium-hydroxide aqueous solution was used for the

electrolytic solution on the nickel hydroxide and the reference pole at the counter electrode to the above-mentioned electrode using mercury / mercury-oxide electrode. And after charging by 20mA for

5 hours, it stopped for 30 minutes and the electric discharge capacity the case of 0.1c electric discharge and in 1c electric discharge was measured after that. The measurement result is shown in

Table 1.

[0030] the sample C1 which manufactured the sample E1 of this example by the conventional mull technique as known in Table 1 -- comparing -- 0.1c electric discharge and 1c electric discharge -- even

if it was in which case, a high electric discharge capacity was shown Especially, as for the sample E1,

remarkable enhancement was seen about 1c electric discharge.

[0031] What performed the following processing further was used for the hydrogen storing metal alloy

electrode of the example of two examples to the hydrogen storing metal alloy electrode 10 of the shape

of an above-mentioned pellet in an example 1. That is, heat treatment was performed at the temperature

of 700 degrees C or 800 degrees C into the vacuum as a non-oxidizing atmosphere ( $4 \times 10^{-5}$  torr) for 1

hour, and the foaming nickel base 5 and the hydrogen storing metal alloy 3 were made to sinter to the

above-mentioned hydrogen storing metal alloy electrode 10.

[0032] Then, after having pinched the obtained hydrogen storing metal alloy electrode in a nickel mesh

like the example 1 and pressing it with the compacting pressure of 5t, the electrode line was welded by

the spot welding and it considered as the negative-electrode electrode. What performed what performed the above-mentioned heat treatment at 700 degrees C among the obtained electrodes at

sample E21, 800 degree C was made into the sample E22.

[0033] Evaluation of the electrode characteristic performed the single cell examination like the example

1 using the H type electrolysis cell. The counter electrode, the reference pole, and the measuring method were also similarly treated the same with an example 1. The measurement result is shown in

Table 1. As known in Table 1, the electric discharge capacity of the samples [ E21 and E22 ] in this

example at the time of 1c electric discharge improved sharply compared with the sample C1 of the

example of a comparison.

[0034] Moreover, although both the samples E21 and E22 in this example of the sample E1 in an example 1 and electric discharge capacity are equivalent, by enhancement in bonding strength with the

hydrogen storing metal alloy and foaming nickel base by sintering, there are few falls of the electric

discharge capacity by the repeat of a charge-and-discharge cycle, and they can attain longevity life-ization.

[0035]

[Table 1]

[Translation done.]